

XP-002236123

AN - 1993-023480 [03]

A - [1] 014 02& 038 040 05- 074 075 079 086 134 141 147 151 153 157 163
226 228 23& 231 264 266 267 273 299 308 309 311 312 331 335 336 341
37- 41- 42- 441 473 48- 481 51- 539 541 546 549 551 556 609 654 681
688 691 720 722 723 726

- [2] 014 03& 074 075 079 086 134 235 240 263 293 336 343 360 689 726

AP - JP19910155716 19910529

CPY - KANF

DC - A21 G03

DR - 0123-U 0389-U 0474-U 0476-U 0596-U 0610-U 0624-U 0675-U 0793-U 0850-U
0868-U 0994-U 1193-U 1412-U 1959-U 5023-U 5079-U 5086-U 5214-U 5235-U

FS - CPI

IC - C08F220/58 ; C08G59/20 ; C08G59/50 ; C08L63/00 ; C08L81/06

KS - 0004 0011 0016 0030 0034 0035 0036 0037 0203 0204 0206 0211 0218 0226
0228 0640 0645 1212 1217 1279 1282 1283 1309 1630 2020 2023 2027 2028
2043 2065 2066 2176 2178 2182 2189 2211 2213 2214 2215 2219 2220 2221
2296 2300 2301 2302 2524 2600 2609 2617 2679 2682 2686

MC - A02-A03 A04-B A04-D04 A07-A04F A08-C09 G03-B02D1 G03-B02E G04-B02

PA - (KANF) KANEKA CORP

PN - JP4351626 A 19921207 DW199303 C08G59/20 006pp

PR - JP19910155716 19910529

XA - C1993-010647

XIC - C08F-220/58 ; C08G-059/20 ; C08G-059/50 ; C08L-063/00 ; C08L-081/06

AB - J04351626 A curable resin compsn. comprises (A) 100 wt. pts. epoxy resin of formula (I) where R is H or methyl and n = 1 or 2, (B) 5-100 wt. pts. polyether sulphone of formula $-(X-SO_2)_m-$ where X is e.g. (a), (b) or (c) and m is pref. 30-500, (C) a hardener of aromatic amine and (D) a radical polymerisation initiator.

- (A) is prepd. by condensn. reacting o-cresol with N-methylol acrylamide in the presence of an acid catalyst, addn. reacting the formed condensn. prod. with epichlorohydrin in the presence of a phase transfer catalyst and removing HCl from the addition product with an alkali. (B) is e.g. VICTREX (RTM Imperial Chemical Industries Co.). (C) is e.g. diaminodiphenyl ether, diaminodiphenyl sulphone, 4,4'-methylene diamine, benzidine, 4,4'-thioaniline, o-phenylene diamine, diamidine, methylene bis(o-dichloroaniline) etc. (C) is added in an equiv. ratio of amine/epoxy of 0.5-2.0. The compsn. is blended opt. with a hardening accelerator (e.g., phenol, phosphine, alcohol, organic acid, inorganic acid, tertiary amine, polymercaptane, imidazole, urea, etc.) for promoting the reaction of (A) with (C). (D) is e.g. t-butyl hydroperoxide cumene hydroperoxide, benzoyl peroxide, benzophenone, etc. (D) is used in a wt. ratio/(A) of 0.1-10/100. The compsn. is blended opt. with a reinforcing agent (e.g., glass fibre, carbon fibre, aramide fibre, Nylon fibre, etc. or whisker) and a flame-retarding agent, etc.

- USE/ADVANTAGE - The resin compsn. provides a hardened product having well-balanced heat resistance, toughness and water resistance. Used as a prepreg, structural materials, adhesive, sealant, etc.

- sp(Dwg.0/0)

IW - CURE RESIN COMPOSITION PREPREG SEAL COMPRISE POLYEPOXIDE RESIN

EPARATION ORTHO-CRESOL-N-METHYLOL ACRYLAMIDE-EPIHALOHYDRIN POLYETHER

(11)特許出願公開番号

(43) 公開日 平成4年(1992)12月7日

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 6 頁)

[最終頁に続く](#)

—179—

(2)

特開平4-351626

1

2

【特許請求の範囲】

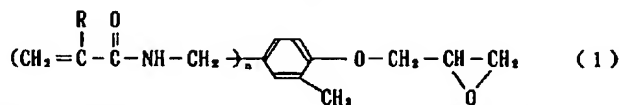
* (a) 構造式 (1) :

【請求項1】 下記の成分 (a) ~ (d) からなる硬化

【化1】

性樹脂組成物 :

*



(式中、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1または2である) で表されるエポキシ化合物 100重量部、

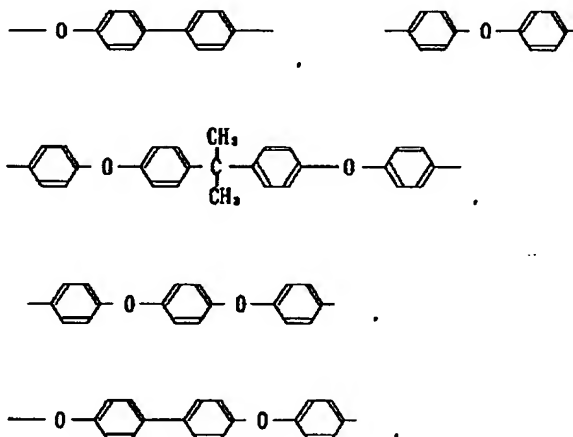
※ (b) 一般式 (2) :

【化2】

※



(式中、Xは



のいずれかを表す)

で表されるポリエーテルスルホン 5 ~ 100重量部、

(c) 芳香族アミン硬化剤、及び

(d) ラジカル重合開始剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は靱性、耐熱性、機械的強度及び耐水性に優れた硬化性の新規樹脂組成物に関するものである。

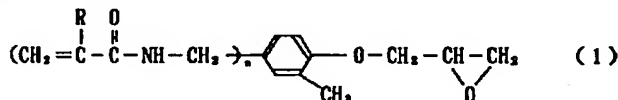
【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂は耐熱性、機械的強度に優れているところから、強化プラスチックのマトリクス樹★40

30★脂の分野で広く用いられている。用いられるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル型やフェノールノボラック型が一般的であるが、特に耐熱性が要求される航空機の用途にはN, N, N', N'-テトラグリシジルアミノジフェニルメタンの如き多官能性エポキシ化合物が用いられている。しかし、これらのエポキシ樹脂は、更に高い強度や靱性、耐熱性及び耐水性を必要とする用途には性能が不充分である。また特公平2-51550号には、構造式(1)

【0003】

【化3】



【0004】 のエポキシ化合物が提案されているが、耐熱性に優れ、溶融時の粘度が極めて低く成形性が優れているものの、靱性が低い欠点がある。

【0005】 エポキシ樹脂の靱性の向上に関して、多くの技術が提案されている。その技術のひとつは、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体などのゴムを添加した

後、エポキシ樹脂を硬化してゴム分散相を形成させることにより靱性を向上させるものである。他の技術としては、エポキシ樹脂を変性するもので、シリコン変性、アクリルゴム変性、イソシアネート変性などにより靱性を向上させる方法がある。また、高伸びエポキシ樹脂を添加して硬化させ、靱性を向上させる方法もある。更にま

(3)

特開平4-351626

3

4

た耐熱性と靱性を両立させる方法として、熱可塑性樹脂を添加する方法がある。

【0006】しかしながら、ゴムを添加する方法、エポキシ樹脂を変性する方法、高伸びエポキシ樹脂を添加する方法などにおいては、靱性は向上するものの、耐熱性が低下する欠点がある。また、熱可塑性樹脂を添加する方法では、熱可塑性樹脂の添加により十分な靱性を付与しようとするエポキシ樹脂の粘度上昇を招き、作業性の低下や複雑形状の成形が不可能となるなどの問題が生じる。そこで、粘度上昇の問題点を解決するために低粘度エポキシ希釈剤を添加しようとの試みがなされているが、耐熱性の低下を招き、根本的な解決策とはなっていない*

*なかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれらの問題点を解決するための詳細な検討を行った結果、優れた耐熱性、靱性、機械的強度、耐水性を有する硬化性の新規樹脂組成物を見出し、本発明に到達した。

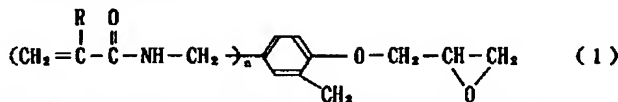
【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、下記の成分(a)～(d)からなる硬化性樹脂組成物を内容とする。

(a)一般式(1)：

【0009】

【化4】



【0010】(式中、Rは水素原子またはメチル基であり、nは1または2である)で表されるエポキシ化合物100重量部、

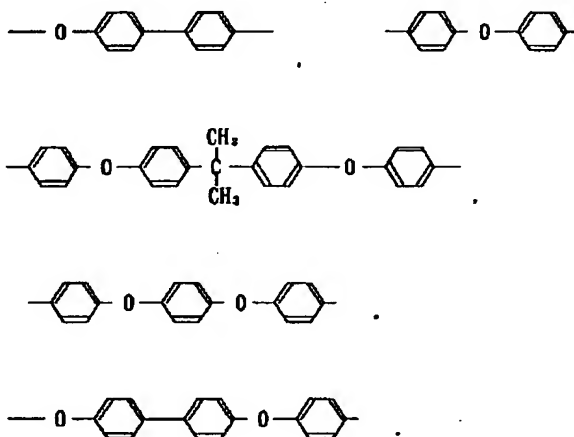
※(b)一般式(2)：

【0011】

【化5】



(式中、Xは



のいずれかを表す)

【0012】で表されるポリエーテルスルホン5～100重量部、

(c)芳香族アミン硬化剤、及び

(d)ラジカル重合開始剤。

【0013】以下、本発明を詳しく説明する。本発明で用いられる構造式(1)で表されるエポキシ化合物(1)〔成分(a)〕は、エポキシ基とビニル基とを有しており、エポキシ基と本発明で用いられる芳香族アミン硬化剤〔成分(c)〕との反応、本発明で用いられるラジカル重合開始剤〔成分(d)〕によるビニル重合によって網目が形成される。この場合、エポキシ基と芳香族アミン硬化剤〔成分(c)〕との反応、ラジカル重合

開始剤〔成分(d)〕によるビニル基の反応の2つの相対的反応速度差が重要である。即ち、本発明で用いられるポリエーテルスルホン〔成分(b)〕を添加した場合、エポキシ基又はビニル基の反応のいずれかを終了させた後に2つの該反応の残りの反応を行わせると相分離が激しくなり、機械的性質、靱性などが低下するため、2つの該反応を同時に行わせることが必要である。これによって優れた耐熱性、機械的性質、靱性が発現する。

【0014】本発明で用いられる構造式(1)で表されるエポキシ化合物〔成分(a)〕は、オルトクレゾールとN-メチロールアクリルアミドとを酸触媒で縮合させ、この縮合反応とエピクロルヒドリンを相間移動触媒

(4)

特開平4-351626

5

の存在下に付加させた後、アルカリで脱ハロゲン化水素反応を行うことにより製造される。該エポキシ化合物の詳細な製造法は特公平2-51550号に示されている。

【0015】本発明で用いられる一般式(2)で表されるポリエーテルスルホン〔成分(b)〕は、インペリアル・ケミカル・インダストリー社(英国)製のVICTREXの商品名で市販されている。このポリエーテルスルホンの添加は公知であるが、本発明においてはエポキシ化合物として構造式(1)で表されるエポキシ化合物を用いた点に改良のポイントがある。即ち、成分(a)のエポキシ基と成分(c)との反応及び成分(d)による成分(a)のビニル基の反応の2つの反応を同時に行わせることでポリエーテルスルホンの添加効果を引き出すことができる。一般式(2)中のmは、30~500の範囲が好適である。成分(b)のポリエーテルスルホンの添加量は、成分(a)のエポキシ化合物100重量部に対して5~100重量部である。5重量部より少ないとポリエーテルスルホンの添加効果がなく、靱性の低いものになる。100重量部より多いと粘度が高くなり、成形性が悪化する。好ましくは10~50重量部である。

【0016】本発明で用いられる硬化剤〔成分(c)〕として、芳香族アミン硬化剤を用いる。この芳香族アミン硬化剤は、成分(a)であるエポキシ化合物の重合網目の形成を助長させるもので、成分(a)であるエポキシ化合物の耐熱性と靱性をバランスよく付与する、成分(b)であるポリエーテルスルホンの分子量を低下させない、該成分(b)との反応が生じないなどの点で好ましい。用いられる芳香族アミン硬化剤としては、例えばジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-メチレンジアニリン、ベンジジン、4,4'-ビス(o-トルイジン)、4,4'-チオジアニリン、o-フェニレンジアミン、ジアニジン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、m-フェニレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、ジアミノジトリルスルホン、4-メトキシ-6-メチル-m-フェニレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホンなどが挙げられる。これら成分(c)は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。該成分(c)の添加量は、化学量論的にはエポキシ1当量に対してアミン1当量であるように添加すればよい。また硬化速度や得られる硬化物の耐熱性、靱性などに応じて、該成分(c)の添加量はエポキシ1当量に対してアミン当量0.5~2.0の範囲で好ましい当量を選択することができる。更に好ましくはアミン当量0.7~1.4である。

【0017】更に、該成分(c)に対して必要に応じてエポキシ化合物〔成分(a)〕と硬化剤〔成分(c)〕

6

の反応を促進させる硬化促進剤を添加してもよい。硬化促進剤としては、一般に知られているものが任意に使用できる。例えばフェノール類、ホスフィン類、アルコール類、有機酸、無機酸、第3級アミン、ポリメルカプタン類、イミダゾール類、尿素類などが挙げられる。

【0018】本発明で使用されるラジカル重合開始剤〔成分(d)〕は、加熱、紫外線照射などによりラジカルを発生し、成分(a)のラジカル重合開始剤として作用する。該ラジカル開始剤は特に制限はなく、ラジカル開始剤として一般に知られているものが任意に使用できる。ただし、硬化反応が行われる温度において所望する時間内に分解するものを選択する必要がある。用いられるラジカル重合開始剤〔成分(d)〕としては、例えばt-ブチルヒドロパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどが挙げられる。これらの成分(d)は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。成分(d)の添加量に特に制限はないが、少なすぎるとラジカル重合反応を行わせる効果が充分得られず、多すぎると急激な反応による焼け、気泡の発生などが起こりやすくなるなどの点から、本発明の成分(a)の100重量部に対し0.1~10重量部が好ましく、更に好ましくは0.3~5.0重量部である。

【0019】本発明の成分(a)~(d)の混合方法に特に制限はなく、目的に応じて選択することができる。例えば、成分(a)~(d)の各成分が溶解する溶媒を用いて比較的低温で均一溶液とする方法、成分(a)と成分(b)を比較的高温で溶解させた後、温度を下げ、ついで成分(c)、成分(d)を溶解させる方法などがある。

【0020】本発明の成分(a)~(d)の混合物の硬化反応方法に特に制限はないが、本発明の効果を発揮するためには、成分(a)と成分(c)との反応、成分(d)による成分(a)の反応を同時に行わせることが好ましい。

【0021】本発明の成分(a)~(d)以外に、プリプレグ、構造材、構造接着剤、封止材などの用途に応じて、さらにガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、ポリアリレート繊維、超高分子量ポリエチレン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、ボロン繊維、チタノ繊維などの繊維及びこれらのハイブリッド、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウム、炭化ケイ素、鉄、クロム、タングステンのウイスカーなどの強化材、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどの充填材、液状または固形のゴム、ハロゲン化合物、三酸化アンチモンなどの難燃剤、カップリング剤、着色剤類、エポキシ化合物、スチレンモノ

(5)

特開平4-351626

7

マーなどの反応性希釈剤、アセトン、塩化メチレン、クロロホルム、アルコール類などの溶剤を添加してもよい。また、本発明において、その効果を発揮できる範囲内で本発明の成分(a)～成分(c)以外の硬化性モノマー及びオリゴマー、熱可塑性樹脂及び硬化剤を使用できることはもちろんである。

【0022】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0023】参考例1：エポキシ化合物の合成

オルトクレゾールとN-メチロールアクリルアミドを等モルを用いてアセトン中、塩酸触媒で縮合を行い縮合物を得た。この縮合物は主として4-アクリルアミドメチル-2-メチルフェノールからなっていた。この縮合物を用いて、特公平2-51550に記載されている実施例2の方法でエポキシ化合物を合成し、淡褐色粘性液体を得た。塩酸-ピリジン法によるエポキシ当量は274であった。このエポキシ化合物をE1とする。

【0024】参考例2：エポキシ化合物の合成

オルトクレゾール1モルに対してN-メチロールアクリルアミドを2モルで、アセトン中、塩酸触媒で縮合物を得た。この縮合物は4, 6-アクリルアミドメチル-2-メチルフェノールからなっていた。この縮合物を用いて、参考例1と同様の方法でエポキシ化合物を合成し、淡褐色粘性液体を得た。塩酸-ピリジン法によるエポキシ当量は328であった。このエポキシ化合物をE2とする。

【0025】実施例1

参考例1で得たエポキシ化合物E1を150℃に昇温し、予め100℃で乾燥させたパウダー状のポリエーテルスルホン(VICTREX 4100 G, I.C.I.社)をエポキシ化合物100重量部に対して20重量部混合して均一に溶解させた。この混合物を130℃まで冷却した後、硬化剤である4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS、住友化学工業株式会社製)をエポキシ1.0当量に対してアミン1.0当量添加して均一に溶解させた。*

8

*次いでラジカル重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイド(パーブチルD、日本油脂株式会社製)をエポキシ化合物100重量部に対して1.0重量部添加して攪拌し均質な組成物を得た。この組成物を140℃に加熱した深さ3mmアルミ型中へ流し込み、1時間加熱して反応させ、長さ100mm、幅50mm、厚み3mmの板状の硬化物を得た。その後200℃で1時間かけて後硬化させた。この硬化物の特性値を表1に示す。曲げ特性はJISK 6911に従って測定した。Tgは粘弾性特性の損失正接のピーク値(周波数10Hz、昇温速度1.5℃/min)を示した温度とした。吸水率は40時間煮沸後の重量変化から求めた。

【0026】実施例2

ポリエーテルスルホンの混合量を30重量部とした以外は実施例1と同じ条件で硬化物を得た。この硬化物の特性値を表1に示す。

【0027】実施例3

参考例2で得たエポキシ化合物E2を用いた以外は実施例1と同じ条件で硬化物を得た。この硬化物の特性値を表1に示す。

【0028】比較例1

参考例1で得たエポキシ化合物E1を所定量、130℃に昇温し、硬化剤である4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン(Epoxy 1.0当量に対してアミン1.0当量、ラジカル重合開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキサイドをエポキシ化合物100重量部に対して1.0重量部をそれぞれ混合して均質な組成物を得た。この組成物を140℃に加熱した深さ3mmアルミ型中へ流し込み、1時間加熱して反応させた後、200℃で1時間かけて後硬化させた。この硬化物の特性値を表1に示す。

【0029】比較例2

参考例2で得たエポキシ化合物E2を用いた以外は比較例1と同じ条件で硬化物を得た。この硬化物の特性値を表1に示す。

【0030】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
曲げ強度 (kg/mm ²)	17.3	18.9	16.5	14.0	12.5
曲げ弾性率 (kg/mm ²)	330	305	345	350	370
Tg (°C)	200	213	211	185	197
吸水率 (%)	2.4	2.2	2.6	3.5	3.7

【0031】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は、耐熱性、

靱性及び耐水性をバランス良く備えた硬化性樹脂組成物を提供する。

(6)

特開平4-351626

フロントページの続き

(72)発明者 浅田 正博

兵庫県神戸市須磨区横尾8丁目1-1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.